



導電性高分子PEDOT/PSS膜の高次構造制御と電子輸送特性の研究

著者	本間 優太
号	74
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	理博第3030号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00121170

論文内容要旨

(NO. 1)

氏 名	本間 優太	提出年	平成 28 年
学位論文の 題 目	導電性高分子 PEDOT/PSS 膜の高次構造制御と電子輸送特性の研究		

論文目次

第 1 章 はじめに	3
第 2 章 研究背景と目的	11
2.1 導電性高分子における電気伝導	11
2.1.1 電気伝導性の発現	11
2.1.2 縮退系と非縮退系	14
2.1.3 微視的電子状態と巨視的構造の相関	15
2.1.4 芳香族共役系高分子の開発	17
2.2 導電性高分子 PEDOT/PSS	19
2.2.1 PEDOT/PSS の開発	19
2.2.2 階層的な物質構造	20
2.2.3 高電気伝導化への取り組み	23
2.2.4 構造解析	28
2.2.5 電気伝導機構	34
2.2.6 光学特性	37
2.2.7 配向制御の試み	38
2.3 研究目的	40
第 3 章 実験手法	43
3.1 X 線構造解析	43
3.1.1 高輝度放射光実験施設 SPring-8	44
3.1.2 構造生物学ビームライン II (BL40B2)	45

3.1.3	広角 X 線散乱	46
3.1.4	微小角入射広角 X 線散乱	47
3.1.5	X 線散乱データ補正	48
3.2	走査型トンネル顕微鏡	50
3.3	分光測定	53
3.3.1	顕微赤外反射スペクトル測定	53
3.3.2	紫外可視近赤外反射スペクトル測定	54
3.3.3	遠赤外反射スペクトル測定	55
3.4	電気抵抗測定	57
3.4.1	試料のセットアップ	57
3.4.2	低温磁場中電気抵抗測定	57
第 4 章	PEDOT/PSS 膜の配向制御手法の確立と構造評価	59
4.1	試料の作製	59
4.1.1	エッジキャスト法	59
4.1.2	基板洗浄	62
4.1.3	成膜条件	63
4.2	室温における電気伝導度測定	65
4.3	広角 X 線散乱測定	66
4.4	微小角入射広角 X 線散乱測定	81
4.5	走査型トンネル顕微鏡観察	86
4.6	小括	94
第 5 章	PEDOT/PSS 配向膜の強酸液浸処理効果	95
5.1	試料作製と室温における電気伝導度測定	95
5.2	広角 X 線散乱測定	96
5.3	微小角入射広角 X 線散乱測定	101
5.4	走査型トンネル顕微鏡観察	104
5.5	小括	106
第 6 章	PEDOT/PSS 配向膜の電子物性評価	107
6.1	遠赤外-可視-紫外域偏光反射スペクトル測定	107
6.2	低温電気伝導度測定	115
6.3	磁気抵抗測定	118
6.4	小括	126
第 7 章	結論	127

参考文献.....	130
研究業績.....	137
謝辞.....	139

近年、高機能電子材料の需要拡大や資源問題を契機として、軽量で柔軟な環境に優しい導電性高分子材料が注目を集めている。中でも導電性高分子ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホン酸)(PEDOT/PSS)は、薄膜における高い可視光透過性や大気中での優れた安定性を有するため、ディスプレイ等の透明電極材料として用いられているレアメタルを含む酸化インジウムスズの代替材料として期待されている。代替を実現するためには更なる高電気伝導化(~2000 S/cm)が必要であり、これまでに極性溶媒を添加した PEDOT/PSS 水分散液からの成膜や、極性溶媒に膜を浸す液浸処理などを主な手法として導電性向上の研究が進められてきた。これらの手法は PEDOT/PSS コアシェル構造のコア部に位置する PEDOT のナノ結晶化を促進させる試みであるが、固有のコアサイズに制限されたナノ結晶子サイズの制約によって、伝導度は 1000 S/cm 程度に留まっている。この PEDOT コア同士は固体膜中でランダムに配向しており、更なる高電気伝導化の実現には PEDOT/PSS の配向制御が必要不可欠である。また、最近報告された強酸を用いた液浸処理は成膜プロセスの観点からは実用化に適さないものの、4000 S/cm を超える高い導電性の発現とそれに伴う構造変化は興味深く、詳細な固体構造の解明によって導電性向上の糸口となることが期待される。更に、現状では理解の進んでいない電気伝導機構を膜構造と対比させて明らかにすることにより、材料改良・成膜手法開発に対して明確な方針を立てることが可能となる。

こうした研究背景の下、本論文では、導電性高分子 PEDOT/PSS の高次構造に対する配向制御を施した配向固体膜を実現し、配向膜構造 - 電子輸送特性の相関解明を通して高電気伝導化に向けた構造制御指針を獲得することを目的とした。具体的な研究項目として、1. PEDOT/PSS 配向膜の作製手法の確立と構造評価、2. 濃硫酸液浸処理を行った PEDOT/PSS 配向膜の構造評価、3. PEDOT/PSS 配向膜の電子物性評価の 3 点を遂行した。

本論文は以下の 7 章により構成される。

第 1 章では、本論文の概要についてまとめた。

第 2 章では、本研究の背景ならびに目的を述べ、本研究の対象とする導電性高分子の基礎物理、及び PEDOT/PSS の基礎物性と先行研究について略述した。

第 3 章では、PEDOT/PSS 膜の構造評価や電子物性評価に用いた実験手法と実験装置の詳細について述べた。

第 4 章では、自己組織化を利用することで PEDOT/PSS の膜面内配向制御を初めて実現し、配向膜の構造解析を基に固体膜構造の詳細を明らかにした。試料の作製には PEDOT/PSS 水分散液 (PH1000, Heraeus 社製)に PEDOT の結晶化を促進するエチレングリコールを質量比 3%添加したものを原料とし、溶液を保持する壁を取り付けた L 字型基板を用いて水分散液からの膜析出を壁方向へと進行させるエッジキャスト法により配向制御を実現した。広角 X 線散乱(WAXS)測定により、PEDOT 鎖が膜析出時の固液界面に対して平行に配向する傾向があることを明らかにした。水分散液中のコアシェル構造における親水性 PSS シェルと固液界面との相互作用により、自発的に配向したものと考えられる。また、これまでに報告の無い PEDOT 鎖と PSS 鎖に由来する回折ピークを同定し、PEDOT 鎖と PSS 鎖が平行に配位していることも配向膜の構造解析を基に見出した。こ

うした配向構造を膜最表面の走査型トンネル顕微鏡(STM)測定により実空間像として観測し、配位 PSS 鎖の構造を分子スケールで捉えることに初めて成功した。更に、微小角入射広角 X 線散乱 (GIWAXS)測定により、膜面直方向に約 3.5 nm の相関距離を有した構造の存在が示唆され、膜断面の STM 観察からこの構造が PEDOT/PSS コアシェル構造体の非周期的な積層として解釈できることを見出した。また、本研究では成膜温度(50-100℃)をパラメータとすることで、蒸発速度が大きく固液界面の直線性が良い高温で成膜した試料ほど高い面内配向度が得られた。最も配向度の高い 100℃で成膜した試料では、PEDOT 鎖方向の電気伝導度は 1080 S/cm となり、この値は膜面内直交方向に比べて約 2.1 倍高いものである。この PEDOT 鎖方向の電気伝導度は、同条件のドロップキャスト法で成膜した無配向膜と比べ約 1.4 倍の値であり、PEDOT コアの配向により高い導電性が得られることを実験的に初めて示した。

第 5 章では、濃硫酸液浸処理に伴う PEDOT/PSS 膜における構造変化の詳細を明らかにした。濃硫酸処理前の試料は第 4 章と同様の 100℃で成膜した配向膜と無配向膜であり、両者に対して同条件下で濃硫酸による 24 時間液浸処理を実施した。WAXS 測定の結果から、酸処理に伴う膜面内方向の構造変化に関して、過剰な PSS 非晶質部が除去されると共に PEDOT の結晶化が促進されることを明らかにした。更に、配向膜では酸処理後も PEDOT/PSS の面内配向が保持されていることを見出した。また、GIWAXS 測定の結果から、膜面直方向については先行研究と同様に、コアシェル構造体の積層から、PEDOT と PSS が交互に積層した構造へと変化することを確認した。酸処理後の電気伝導度は全ての試料で向上し、配向膜の面内 PEDOT 鎖方向とそれに直交する 2 方向では 1.9 倍の異方性を示し、PEDOT 鎖配向方向については 1730 S/cm という高い値が得られた。配向制御と液浸処理の組み合わせが PEDOT/PSS の高電気伝導化に向けた強力な手段に成り得ることを見出した。

第 6 章では、PEDOT/PSS 配向膜の電子物性評価を行い、配向構造と電子物性の相関を明らかにした。試料は第 4 章と同様の 100℃で成膜した配向膜を用いた。室温における広帯域の赤外・可視偏光反射スペクトル測定により、配向膜では面内 PEDOT 鎖方向とそれに直交する 2 方向で異方的なドルーデ応答が観測され、PEDOT 鎖方向の有効質量が PEDOT 鎖間 π 積層方向よりも小さく、鎖内方向に移動するキャリア (ホール) が高い導電性を担うことを見出した。また、電気伝導度の温度依存性測定から、約 50 K 以下の温度域では乱れた金属モデルで伝導機構を説明できることを見出した。更に、低温での電気伝導度の絶対値が Mott-Ioffe-Regel 極限(~ 180 S/cm)に近い値を示すことから、金属-絶縁体転移近傍の乱れた金属状態であることが示唆された。より詳細な輸送特性を磁場下の電気伝導度測定により評価したところ、約 10 K を境界として、高温領域では正の磁気伝導が、低温領域では温度の低下に伴い負の磁気伝導が支配的な寄与として観測された。正の磁気伝導の解析から、膜面直方向の有効質量が膜面内方向に対し 90 倍という、大きな異方性を有する 3 次元弱局在状態であることを見出した。一方、低温領域の負の磁気伝導は乱れた金属での電子間干渉効果におけるゼーマン分裂を伴う抑制によるものであり、2 次元モデルを用いて良く再現することを見出した。乱れた系における電子伝導を特徴づける位相緩和長が低温で PEDOT コアサイズよりも長くなることで、膜面直方向では PSS シェルによる散乱を受け、膜面内方向では PEDOT コア間をコヒーレントに伝導するコアシェル構造による制限を受けた 2 次元的な輸送特性が低温磁場下で観測されたと考えられる。

第 7 章では、本論文で得られた結果をまとめ、高電気伝導化に向けた構造制御指針を示した。構

造設計の観点からは、PEDOT コア同士の配向性を高めるとともに、過剰な PSS 非晶質部を除去することにより、現状、数 nm 程度の位相緩和長を伸ばし、コア間でコヒーレントな伝導を実現することが必要である。プロセス設計の観点からは、本研究で用いたエッジキャスト法に加え、直線性の良い固液界面から連続的な膜形成が可能な塗布成膜で同様の配向が期待される。

本研究の遂行により、PEDOT/PSS 膜の配向制御が実現されると共に、詳細な固体膜構造と電子輸送特性の相関が解明された。既存の手法では限界が見えていた PEDOT/PSS の高電気伝導化に対して、新たに配向制御を用いることで更なる導電性向上の可能性が示され、物性理解に基づいた材料設計や成膜プロセス改良を進めることが可能となった。本研究により得られた知見は、導電性高分子 PEDOT/PSS の固体構造と電子輸送特性の解明という学術的な意義を有することに留まらず、レアメタルフリーなフレキシブル透明電極としての実用化に向けた材料開発に大きく貢献するものである。

論文審査の結果の要旨

高い電気伝導性を示す導電性高分子ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルフォネイト (PEDOT/PSS)は、良好な可視光透明性を併せ持つことから、ディスプレイ用電極材料として現在広く用いられている酸化インジウムスズを代替する透明導電性材料としての応用利用が期待されている。これまで、更なる高電気伝導化のために高分子材料改良・添加溶媒の開拓・成膜後酸処理などの開発研究が行われてきた。しかし、高分子物質特有の固体構造の複雑さから、十分に構造制御・評価が行われた固体膜試料での物性評価は行われてこなかった。本間優太氏が提出した博士論文は、水分散状態における PEDOT/PSS ミセルの特徴的なコア・シェル構造を生かした新たな成膜手法を開発することで配向性固体膜の系統的な作製を試み、これら配向膜試料を対象とした詳細な構造評価と低温電子輸送特性の測定を行うことで、構造的な知見に基づいた高電気伝導性発現の指針獲得を目的とするものである。

本論文では特に、低分子有機半導体結晶薄膜の作製に用いられたエッジキャスト法を PEDOT/PSS 配向膜作製に応用することで、固液界面における水分散 PEDOT/PSS ミセルの自己組織的配向性を利用した高配向膜の作製に初めて成功した。さらに配向膜構造やその配向度を、高輝度放射光施設 SPring-8 を使用した広角エックス線散乱および微小角入射広角エックス線散乱実験により明らかにし、固体配向膜中の PEDOT および PSS 高分子の詳細な構造および膜中積層構造の情報を得ることに成功した。これらの構造情報と合わせて、電気伝導度の異方性測定、走査型トンネル顕微分光 (STM) 測定、赤外分光測定などの電子輸送・物性評価結果を総合的に検討することで、PEDOT/PSS の固体膜構造と電気伝導性の相関を明らかにしている。また、配向膜の低温磁場中電子輸送特性測定から低次元性を有する配向膜構造に起因した特徴的な弱局在的磁気伝導特性を見出している。これらの結果は、配向膜作製方法の開発から、詳細で系統的な放射光構造解析実験と十分に検討されたデータ解析、これらを補強する低温磁場中電気抵抗測定、STM 測定などの物性測定を基にした構造・伝導モデル構築に至る一貫した研究により初めて得られたものである。

この成果は、導電性高分子 PEDOT/PSS の構造・電気伝導物性解明としての意義を有するに留まらず、透明フレキシブルエレクトロニクス材料応用に向けた材料開発・成膜技術開発に資することは間違いないものである。本間優太氏が本研究を遂行しその結果を博士論文として編めたことは、自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、本間優太氏提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。